

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-230212

(43)Date of publication of application : 19.08.1994

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/038

(21)Application number : 05-013148

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD
TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1993

(72)Inventor : SUGAI MAKIO
TAGAMI TADATSUGU
NAKAJIMA KAORU
SAKAKAWA MAKOTO
TANI MIZUHITO
ITO SHINJI

(54) ALKALI-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE COLORED COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an alkali-developable photosensitive colored compsn. for a color filter excellent in heat resistance, solvent resistance and dispersibility and easy to form into a thin film.

CONSTITUTION: This alkali-developable photosensitive colored compsn. contains a photosensitive copolymer (A) having 50-150 acid value obtd. by allowing a vinyl copolymer consisting of 5-55wt.% styrene, 10-40wt.% compd. having one vinyl group and hydroxyl groups, 10-30wt.% compd. having one vinyl group and carboxyl groups and 0-75wt.% compd. having one vinyl group to react, with 5-25mol% compd. having one isocyanate group and one or more vinyl groups, a photosensitive monomer and/or a photosensitive oligomer (B), a photopolymn. initiator (C), a coloring matter (D) and a solvent (E). When this photosensitive colored compsn. is used, a color filter having a satisfactory pattern shape and adaptable to the reduction of film thickness and the increase of size can be produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3218256

[Date of registration] 03.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Styrene 10 - 40 % of the weight of compounds which have one vinyl group and hydroxyl group five to 55% of the weight, Compound which has 10 - 30 % of the weight of compounds and one vinyl group which have one vinyl group and carboxyl group To the vinyl system copolymerization compound which consists of 0 - 75 % of the weight compound which has one isocyanate radical and at least one or more vinyl groups 5-25-mol % -- the acid numbers 50-150 which are made to react and are obtained a photosensitive copolymerization compound -- (B) photosensitivity monomer and/or oligomer, (C) photopolymerization initiator, (D) coloring matter material -- and -- Alkali development mold photosensitivity coloring constituent containing the (E) solvent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photosensitive coloring constituent in which development is possible in an alkali water solution. Furthermore, it is concerned with the color filter used for a solid state image sensor, a liquid crystal display, etc. in detail, and is related with the coloring constituent for color filters of high quality which can be developed in an alkali water solution after ultraviolet-rays exposure (it considers as alkali development below).

[Description of the Prior Art]

[0002] In recent years, a liquid crystal display etc. is in the inclination of thin-shape-izing and enlargement, defect-free thin film-ization is called for and brightness and high contrast are further demanded also for the color filter used. Moreover, low cost-ization of color filter manufacture is called for and the improvement in the yield and process compaction are needed. A color filter becomes the front face of transparent substrates, such as glass, from what carried out pixel arrangement of the three primary colors at the triangle array, the mosaic array, and the stripe array, and the pixel for LCD is a detailed configuration of dozens of microns from several microns. Moreover, the pixel for LCD is from dozens of microns. It is about 200 microns and, moreover, it is necessary to arrange tidily in predetermined sequence for every hue.

[0003] After applying to a glass substrate the photosensitive coloring constituent which distributed coloring matter material, such as a pigment, to the thermoplastic copolymerization compound in which alkali development is possible, and the photosensitive constituent and carrying out ultraviolet-rays exposure about the manufacturing method of a color filter conventionally, the approach of repeating performing and carrying out pattern formation of the alkali development is performed. However, since the thermoplastic copolymerization compound in which alkali development is possible was used, there was a fault of being inferior to thickness change and thermal resistance of the pattern part in alkali development order, and solvent resistance. Moreover, the vinyl system copolymerization compound is mainly used, as a thermoplastic copolymerization compound in which alkali development is possible, in order to obtain sufficient film degree of hardness, a methacrylic acid and a methacrylic-acid derivative are used as a principal component, and it is desirable that it is the amount of macromolecules. However, when molecular weight became large, the dispersibility of a coloring constituent is bad, viscosity rose, and thin film-ization was not completed [that coloring matter material concentration, such as a pigment, is not raised etc. and].

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0004] The result of having repeated examination wholeheartedly in order that this invention person might solve the fault of the above-mentioned conventional technique, The alkali development mold photosensitivity coloring constituent containing the photosensitive copolymerization compound which introduced the photosensitive vinyl group into the vinyl system copolymerization compound which consists of a vinyl compound which has the vinyl compound and hydroxyl group which have styrene and a carboxyl group through the isocyanate radical Thermal resistance, It excelled in the solvent-resistance pan at dispersibility, and resulted that a color filter with a good and quality pattern configuration could be manufactured

easily [thin-film-izing] in a header and this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention (A) styrene 10 - 40 % of the weight of compounds which have one vinyl group and hydroxyl group five to 55 % of the weight. Compound which has 10 - 30 % of the weight of compounds and one vinyl group which have one vinyl group and carboxyl group To the vinyl system copolymerization compound which consists of 0 - 75 % of the weight compound which has one isocyanate radical and at least one or more vinyl groups 5-25-mol % -- the acid numbers 50-150 which are made to react and are obtained a photosensitive copolymerization compound -- (B) photosensitivity monomer and/or oligomer, (C) photopolymerization initiator. The alkali development mold photosensitivity coloring constituent containing (D) coloring matter material and the (E) solvent is offered.

[0006] As a compound which has one vinyl group and hydroxyl group, 2-hydroxyethyl ester of an acrylic acid or a methacrylic acid (it considers as an acrylic acid below (meta)), 2-hydroxy propyl ester, 2-hydroxy octyl ester, etc. N-methylol acrylamide, allyl alcohol, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a compound which has one vinyl group and carboxyl group, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, etc. are mentioned.

[0007] As a compound which has one vinyl group, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) lauryl, acrylic-acid (meta) stearyl, acrylic-acid (meta) methoxy ethyl, acrylic-acid (meta) ethoxyethyl, acrylic-acid (meta) butoxy ethyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, metaglycidyl acrylate (meta), acrylonitrile, acrylic-acid (meta) methylamino, etc. are mentioned.

[0008] As a compound which has one isocyanate radical and at least one or more vinyl groups The poly isocyanate compound which has n isocyanate radicals (n is two or more) in at least 1 intramolecular The radical which reacts to one mol and 1 intramolecular with one isocyanate radical. For example, vinyl compound which has a hydroxyl group and has at least one or more vinyl groups The compound which n-1 mol is made to react in 40 - 100 **, and is obtained or isocyanate ethyl methacrylate, methacryloyl isocyanate, etc. are used.

[0009] As a poly isocyanate compound, they are 2, 4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, and hydrogenation. 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, hydrogenation toluene diisocyanate, etc. are mentioned. As a vinyl compound which has one hydroxyl group, 2-hydroxyethyl ester of an acrylic acid (meta), 2-hydroxy propyl ester, 2-hydroxy octyl ester, etc. and N-methylol acrylamide, Allyl alcohol, GURISERORUJ (meta) acrylate, a glycerol (meta) acrylate alkylate, A glycerol (meta) acrylate ARUKENI rate, butyl-glycidyl-ether (meta) acrylate, Phenyl-glycidyl-ether (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, PORIKAPURONETO (meta) acrylate, tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0010] Although it can be manufactured by the well-known approach, since the vinyl system copolymerization compound which consists of a compound which has the compound which has styrene, and one vinyl group and one hydroxyl group, the compound which has one vinyl group and carboxyl group, and one vinyl group introduces a vinyl group through thin film-ized spreading to the glass substrate of a coloring constituent, and an isocyanate radical and uses it as a photosensitive copolymerization compound, it is desirable to manufacture according to the solution polymerization in the inside of solvents, such as a cyclohexanone, a cellosolve acetate, diethylene-glycol wood ether, ethylbenzene, ethylene-glycol diethylether, and a xylene.

[0011] Under the present circumstances, copolymerization rate of styrene is 5 - 55 % of the weight. This rate Distribution of coloring matter material becomes [the sensibility at the time of exposure] it low bad that it is less than 5 % of the weight again, it becomes that negatives will be hard to be developed if it exceeds 55 % of the weight, and the definition of a pattern is not acquired. Moreover, the copolymerization rate of a compound of having one vinyl group and one hydroxyl group is 10 - 40 % of the weight. It becomes that negatives will be easy to be developed if the adhesion to a substrate is also bad and exceeds 40 % of the weight while the photosensitive radical which is made to react behind that this rate is less than 10 % of the weight, and is obtained decreases and exposure sensibility falls, and definition worsens. The

copolymerization rate of a compound of having one vinyl group and carboxyl group is 10 - 30 % of the weight. It becomes that negatives will be easy to be developed if development nature is bad in this rate being less than 10 % of the weight and it exceeds 30 % of the weight, and definition worsens. Furthermore, the compound which has one vinyl group may be used at 75 or less % of the weight of a copolymerization rate. It becomes that negatives will be hard to be developed if this rate exceeds 75 % of the weight, and the definition of a pattern is not acquired.

[0012] Compound which has one isocyanate radical and at least one or more vinyl groups to the above-mentioned vinyl system copolymerization compound it is made to react at 10-20-mol % of a rate preferably by 5-25-mol %. (A) photosensitivity copolymerization compound is obtained. Under the present circumstances, reacting weight Less than [5 mol %], exposure sensitivity falls greatly, and if thickness change before and after alkali development becomes large, is inferior to thermal resistance and solvent resistance and exceeds 25-mol %, while the halation effectiveness will show up and definition will worsen at the time of exposure, printing takes place at the time of solvent desiccation.

(A) It is 50-150 in order to make development nature by the alkali developer better about the acid number of a photosensitive copolymerization compound. It prepares. In the acid number lower than 50, developing time is long and causes a greasing. without developing negatives. Moreover, the acid number is 150. If it becomes high, developing time will be too short, activity width will not be obtained, but the pattern configuration after development becomes thin and problems, like a ***** configuration serves as a reverse trapezoid arise.

[0013] In this invention, (B) photosensitivity monomer and/or oligomer are used together from the purpose which makes viscosity of a coloring constituent low and raises exposure sensitivity. As a monomer, 1 organic-functions monomers, such as 2-hydroxy (meta) acrylate and beta-(meta) acryloyloxyethyl hydro gene succinate, Ethylene glycol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, A neopentyl-glycol-di(meth)acrylate, 2, and 2-bis[4-(meta)-chestnut ROKISHI ethoxy phenyl] propane, 2 organic-functions monomers, such as a 2 and 2-bis[4-acryloxy diethoxy phenyl] propane. Monomers of three or more organic functions, such as TORIMECH roll pro pantry (meta) acrylate (NK ester [by the new Nakamura chemistry company] ATMPT etc.) and tetramethylolmethane tetrapod (meta) acrylate, are mentioned. On the other hand, as oligomer, dipentaerythritol hexaacrylate (Kaya Rudd DPHA by Nippon Kayaku Co., Ltd. etc.), the hexa acrylate of the caprolactone addition product of dipentaerythritol, melamine acrylate (NK oligo N[by the new Nakamura chemistry company]-6A, N-3A, etc.), an epoxy (meta) acrylate prepolymer (new Nakamura chemistry company make NK oligo EA-800, EA-8300 grade), etc. are mentioned, these are independent -- or it can mix and use.

[0014] A polymerization thru/ or because of carrying out crosslinking reaction, it is by ultraviolet rays about a photosensitive coloring constituent, (C) photopolymerization initiator is added. As a photopolymerization initiator, a benzophenone, alt.methyl o-benzoylbenzoate, 4-dimethylamino ethyl benzoate (kaya KYUA EPA by Nippon Kayaku Co., Ltd. etc.), 2, 4-diethyl thioxanthone (kaya KYUA DETX by Nippon Kayaku Co., Ltd. etc.), 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropanone -1 (Ciba-Geigy IRGACURE 907 etc.), A tetrapod (tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone, benzyl, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-ON, 4 and 4-screw diethylamino benzophenone, 2, and 2'-bis(2-chlorophenyl) - 4, 5, 4' and 5' -- the - tetra-phenyl -1 and 2' - biimidazole (B-CIM by the Hodogaya chemistry company etc.) etc. can be used, and a photosensitizer can be added if needed.

[0015] (D) Coloring matter material is four colors of green [which are called the three primary colors of light / the red and green], blue, and the black of the black matrix section. As coloring matter material, although there are a color and a pigment, a thermal resistance and light-fast point to a pigment is dominance, and the following are mentioned as such a pigment. All show by the Color Index (C.I. number, C.I. yellow pigments 20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166, and 168, the C.I. Orange pigments 36, 43, 51, 55, 59, and 61, the C.I. red pigments 9, 97, 122, 123, and 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, the C.I. violet pigments 19, 23, 29, 30, 37, 40, and 50, the C.I. blue pigment 15, 15: 1, 15:4, 15:6, 22, 60, 64, the C.I. green pigments 7 and 36, the C.I. Brown pigments 23, 25, and 26, the C.I. black pigment 7, black titanium oxide, etc. can be illustrated.

[0016] Since the photosensitive coloring constituent in this invention is applied so that it may become 1-3-micron thickness on fully distributing coloring matter material, such as a pigment, and a glass substrate, the (E) solvent is used for it, a cyclohexanone, a cellosolve acetate, diethylene-glycol wood ether, ethylbenzene, ethylene glycol diethylether, a xylene, ethylellosolve, a methyl-n amyl ketone, propylene glycol monomethyl ether, etc. are mentioned, for example, and independent as a solvent, -- or it mixes and uses.

[0017] In addition, when taking storage stability into consideration, a little polymerization inhibitor may be added. On the other hand, various distributed means, such as 3 roll mills, 2 roll mills, a sand mill, and a kneader, can be used for distribution to the photosensitive copolymerization compound of a pigment etc. Moreover, in order to make these distributions good, a distributed assistant can be added suitably. The derivative of various surfactants and a pigment can be used as such a distributed assistant. Such a distributed assistant is excellent in distribution of a pigment, and since the effectiveness of preventing re-condensation of the pigment after distribution is large, the color filter excellent in transparency is obtained.

[0018] The photosensitive coloring constituent of this invention is applied by the methods of application, such as a spray coat and a spinner coat, on a glass substrate. The dried film is 1-3 microns, and performs ultraviolet-rays exposure for the mask of the positive which has a predetermined pattern, or a negative through contact or non-contact. It sprays on an alkali developer with immersion or a spray after that, a non-hard spot is removed, and the same actuation as the following is repeated. Furthermore, since the polymerization of a photopolymer is promoted, it can also perform heating if needed.

[0019] On the occasion of development, water solutions, such as sodium carbonate and caustic alkali of sodium, are used as an alkali developer, and amines, such as dimethyl benzylamine and triethanolamine, can also be added. In addition, in order to raise ultraviolet-rays exposure sensitivity, spreading desiccation of the coloring constituent can be carried out for after [spreading desiccation] water solubility or alkali water soluble resin, for example, water-soluble acrylic resin, polyvinyl alcohol resin, etc., and ultraviolet-rays exposure can also be performed. [0020]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example. The weight section is expressed as the section among an example, and weight % is expressed as %, respectively. The example of resin composition is shown in advance of an example.

It is 1in nitrogen air current L about the synthetic isophorone diisocyanate (IPDI) 222 section of IPDI adduct. It is 2-hydroxyethyl acrylate after heating at 80 degrees C within 4 opening flask. The 116 sections and the hydroquinone 0.13 section were dropped over 2 hours, subsequently it was made to react at 80 degrees C for 3 hours, and the compound (IPDI adduct) which has one liquefied isocyanate radical and one liquefied vinyl group was obtained.

[0021] The example of resin composition (a)

1L To a four ** opening flask, it is diethylene-glycol wood ether. The 175.0 sections, Styrene The 8.8 sections, the 2-hydroxy methacrylate 43.8 section, the methacrylic-acid 26.3 section, The ethyl methacrylate 96.3 section is taught, and it heats at 90 degrees C, and is diethylene-glycol wood ether beforehand. The 145.0 sections, Styrene What carried out the mixed dissolution of the 8.8 sections, the 2-hydroxy methacrylate 43.8 section, the methacrylic-acid 26.3 section, the ethyl methacrylate 96.3 section, and the NAIPA BMT2.92 (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, benzoyl peroxide) section was dropped in 3 hours, and it was made to react at 90 degrees C for 3 hours. Furthermore, that in which the NAIPA BMT 1.75 section was dissolved in the diethylene-glycol wood ether 10 section was added, and the reaction was continued for 1 hour. Subsequently, what made the internal temperature in the flask 80 degrees C, and dissolved the IPDI adduct 34.3 section and the tin octylate 0.02 section in the diethylene-glycol wood ether 20 section was dropped in about 10 minutes, and was made to react after dropping for 2 hours. The acid number of a resultant was about 90.

[0022] The example of resin composition (b)

1L To a four ** opening flask, it is diethylene-glycol wood ether. The 175.0 sections, the styrene 17.5 section, the 2-hydroxy methacrylate 43.8 section, the acrylic-acid 26.3 section, and the methacrylic-acid butyl 87.7 section are taught, and it heats at 90 degrees C, and is diethylene-

glycol wood ether beforehand. What carried out the mixed dissolution of the 140.0 sections, the styrene 17.5 section, the 2-hydroxy methacrylate 43.8 section, the acrylic-acid 26.3 section, the methacrylic-acid butyl 87.7 section, and the NAIPA BMT 2.92 section be dropped in 3 hours, it be made to react at 90 degrees C for 3 hours. Furthermore, that in which the NAIPA BMT 1.75 section was dissolved in the diethylene-glycol wood ether 10 section was added, and the reaction was continued for 1 hour. Subsequently, what made the internal temperature in the flask 80 degrees C, and dissolved the IPDI adduct 45.5 section and the tin octylate 0.13 section in the diethylene-glycol wood ether 25 section was dropped in about 10 minutes, and was made to react after dropping for 2 hours. The acid number of a resultant is abbreviation. It was 105.

[0023] The example of resin composition (c)

1L To a four ** opening flask, it is a cyclohexanone 175.0. The section, the styrene 43.8 section, the 2-hydroxy acrylate 43.8 section, the acrylic-acid 35.0 section, and the methacrylic-acid butyl 52.5 section are taught, and it heats at 90 degrees C, and is a cyclohexanone 145.0 beforehand. What carried out the mixed dissolution of the section, the styrene 43.8 section, the 2-hydroxy acrylate 43.8 section, the acrylic-acid 35.0 section, the methacrylic-acid butyl 52.5 section and the azobisisobutyronitril 1.75 section be dropped in 3 hours, and it be made to react at 90 degrees C for 3 hours. Furthermore, that in which the azobisisobutyronitril 0.70 section was dissolved in the cyclohexanone 10 section was added, and the reaction was continued for 1 hour. Subsequently, what made the internal temperature in the flask 80 degrees C, and dissolved the IPDI adduct 38.2 section and the tin octylate 0.13 section in the cyclohexanone 20 section was dropped in about 10 minutes, and was made to react after dropping for 2 hours. The acid number of a resultant is abbreviation. It was 140.

[0024] The example of resin composition (d)

1L To a four ** opening flask, it is a cyclohexanone. The 175.0 sections, the styrene 26.3 section, the 2-hydroxy acrylate 43.8 section, the acrylic-acid 35.0 section, and the methacrylic-acid butyl 70.0 section are taught, and it heats at 90 degrees C, and is a cyclohexanone beforehand. What carried out the mixed dissolution of the 145.0 sections, the styrene 26.3 section, the 2-hydroxy acrylate 43.8 section, the acrylic-acid 35.0 section the methacrylic-acid butyl 70.0 section, and the azobisisobutyronitril 1.75 section be dropped in 3 hours, and it be made to react at 90 degrees C for 3 hours. Furthermore, that in which the azobisisobutyronitril 0.70 section was dissolved in the cyclohexanone 10 section was added, and the reaction was continued for 1 hour. Subsequently, an internal temperature in the flask is made into 80 degrees C, and what dissolved the isocyanate ethyl methacrylate 23.5 section and the tin octylate 0.11 section in the cyclohexanone 20 section was dropped in about 10 minutes, and was made to react after dropping for 2 hours. The acid number of a resultant is abbreviation. It was 145.

[0025] The example of resin composition (e)

Example of resin composition (a) Setting, the acid number is abbreviation with the resultant before an IPDI adduct reaction. It was 100.

[0026] The example of resin composition (f)

1L To a four ** opening flask, it is diethylene-glycol wood ether. The 175.0 sections, the styrene 26.3 section, the 2-hydroxy methacrylate 43.8 section, methacrylic acid The 8.8 sections and the ethyl methacrylate 96.3 section are taught, and it heats at 90 degrees C, and is diethylene-glycol wood ether beforehand. The 145.0 sections, the styrene 26.3 section, the 2-hydroxy methacrylate 43.8 section, methacrylic acid What carried out the mixed dissolution of the 8.8 sections the ethyl methacrylate 96.3 section, the NAIPA BMT 2.92 section be dropped in 3 hours, and it be made to react at 90 degrees C for 3 hours. Furthermore, that in which the NAIPA BMT 1.75 section was dissolved in the diethylene-glycol wood ether 10 section was added, and the reaction was continued for 1 hour. Subsequently, what made the internal temperature in the flask 80 degrees C, and dissolved the IPDI adduct 34.3 section and the tin octylate 0.02 section in the diethylene-glycol wood ether 20 section was dropped in about 10 minutes, and was made to react after dropping for 2 hours. The acid number of a resultant was about 30.

[0027] [Example 1]

(1) Production of a red resist The example of resin composition (a) The 12.56 sections The

RIONO gene red GD (TOYO INK MFG. CO., LTD. make) The 7.20 sections RIONO gene yellow 3G (TOYO INK MFG. CO., LTD. make) The 2.40 sections A dispersant The 0.51 sections Diethylene-glycol wood ether The 42.89 sections were mixed, it fully distributed in the sand mill, and the red paste was produced. It ranks second. A red paste The 65.56 sections NK ester ATMP (new Nakamura chemistry company make) The 3.56 sections IRGACURE 907 (Ciba-Geigy make) The 0.12 sections Kaya KYUA DETX (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) The 0.12 sections Kaya KYUA EPA (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) The 0.06 sections Diethylene-glycol wood ether It fully mixed in the container which can stir the 31.83 sections, and the red resist of 20% of nonvolatile matters was produced.

[0028]

(2) Production of a green resist The example of resin composition (a) The 13.62 sections RIONORU Green 2YS (TOYO INK MFG. CO., LTD. make) The 8.91 sections RIONO gene yellow 3G (TOYO INK MFG. CO., LTD. make) The 1.65 sections A dispersant The 0.55 sections Diethylene-glycol wood ether The 46.95 sections were mixed, it fully distributed in the sand mill, and the green paste was produced. It ranks second. A green paste The 71.68 sections NK ester ATMP (new Nakamura chemistry company make) The 3.90 sections IRGACURE 907 (Ciba-Geigy make) The 0.18 sections Kaya KYUA DETX (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) The 0.18 sections Kaya KYUA EPA (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) The 0.09 sections Diethylene-glycol wood ether It fully mixed in the container which can stir the 47.69 sections, and the green resist of 18% of nonvolatile matters was produced.

[0029]

(3) Production of a blue resist The example of resin composition (a) The 13.54 sections The RIONORU blue ES (TOYO INK MFG. CO., LTD. make) The 5.86 sections The RIONO gene violet RL(TOYO INK MFG. CO., LTD. make) 1.42 section A dispersant The 0.40 sections Diethylene-glycol wood ether The 37.40 sections were mixed, it fully distributed in the sand mill, and the blue paste was produced. It ranks second. A blue paste The 59.84 sections NK ester ATMP (new Nakamura chemistry company make) The 4.30 sections IRGACURE 907 (Ciba-Geigy make) The 0.22 sections Kaya KYUA DETX (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) The 0.22 sections Kaya KYUA EPA (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) The 0.11 sections Diethylene-glycol wood ether It fully mixed in the container which can stir the 34.32 sections, and the blue resist of 20% of nonvolatile matters was produced.

[0030] It is 1 micrometer about the obtained red resist. Precision filtration is carried out and the thickness after solvent desiccation a black matrix in a spin coater already on the glass substrate by which pattern formation was carried out 1.3 micrometers The spin coat was carried out so that it might become. Next, the spin coat of the polyvinyl alcohol water solution after prebaking for 60-degree-C 20 minutes was carried out, and it exposed after drying water using the photo mask for pattern formation. After it develops negatives in 1% of sodium carbonate water solution and pure water washes 230-degree-C postbake of 1 hour was performed. Hereafter, by the same approach, the pattern of green and blue was formed and the color filter was produced.

[0031] [Examples 2-4 and examples 1-2 of a comparison] The color filter was created like the example 1 except having replaced with what showed resin, the monomer, and the initiator in Table 1. However, for DPHA, B-CIM [the numeric value in front Naka ()] about Kaya Rudd DPHA (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) in a weight ratio. B-CIM (the Hologaya chemistry company make) is shown.

[0032] The following approaches estimated the engine performance of the alkali development mold photosensitivity coloring constituent obtained in the example and the example of a comparison.

1. It is thickness at a coat nature spin coater. Viewing estimates the condition (a pinhole, existence of crawling) of the paint film when applying to 1.3 micrometers.
2. Evaluate the light exposure when carrying out UV irradiation by 10 ~ 40 mJ/cm2 through a test chart (line breadth by Toppan Printing Co., Ltd. 0.5~50.0 micrometers), and developing negatives in 1% of sodium carbonate water solution on the paint film obtained by applying and drying in development nature, sensibility, and a resolution spin coater, and the optimum value, and the resolution at the time of developing time.

3. Paint film obtained like permeability 2 it heated for 60 minutes all over the 230-degree C hot blast circuit system drying furnace, and the permeability (red resist 510nm, green resist 540nm, and blue resist 460nm) of the obtained hardening paint film was measured with the spectrophotometer (Hitachi, Ltd. make).

[0033] 4. Measure surface hardness with the test method specified to JIS K 5400 to the hardening paint film obtained like surface hardness 3.

5. Thermal Resistance (Spectrum Change)

hot blast convection-current type drying furnace of the hardening paint film obtained like 3

Change of the permeability in the predetermined (3 — the same) wavelength before and behind 250-degree-C 60-minute heating.

6. Rate of film decrease which measured thickness before and behind heating of hardening paint film obtained like rate 3 of film decrease with surface type-like measuring instrument (Dektak3030 by the Japanese vacuum-technology company), and asked for it by bottom formula.

(溶剤乾燥後の膜厚—加熱後の膜厚)

収縮率 (%) = $\frac{\text{I100}}{\text{I100}}$

溶剤乾燥後の膜厚

7. After installing the hardening paint film obtained like 3 about chemical-resistant IPA resistance for 5 minutes into an IPA steam, observe the existence of the interface of the immersion section by viewing about other resistance after being immersed in various organic solvents or 5% sodium-hydroxide water solution for 30 minutes.

[0034]

[Table 1]

表1 レジストの原料

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
樹脂	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
モノマー	ATMPT	DPHA	DPHA	ATMPT(1)	ATMPT	ATMPT
開始剤	---	---	---	DPHA (1)	---	---
	907 (2)	907 (2)	907 (2)	907 (2)	907 (2)	907 (2)
	DETX (2)	DETX (2)	EPA (2)	EPA (2)	DETX (2)	DETX (2)
	EPA (1)	EPA (1)	B-CIW(1)	B-CIW(1)	EPA (1)	EPA (1)

[0035]

[Table 2]

表2 カラーフィルターの性能評価結果

項目	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2	
	赤	緑	青	赤	緑	青	赤	緑	赤	緑	赤	緑
使用樹脂	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)		(f)	
膜厚(μm)	90		105		140		145		100		30	
コート性 (目視)	良		良		良		良		良		良	
露光量 (mJ/cm ²)	10	15	25	10	15	20	10	15	20	30	40	10
露光時間 (sec)	30	40	30	30	20	20	25	25	30	40	60	70
解像度 (μm)	5	5	5	5	4	4	5	4	5	3	8	7
透過率 (%)	93	98	98	95	98	98	96	96	97	98	95	98
表面硬度	4H	4H	5H	5H	4H	5H	5H	5H	6H	6H	3H	5H
耐熱性 (分光変化%)	5 以内		5 以内		5 以内		5 以内		5 以内		5 以内	
耐溶剤率 (%)	5 ~ 10		5 ~ 10		5 以内		5 以内		5 ~ 10		15	
耐薬品性 (目視)	良		良		良		良		良		良	
シクロヘキサノン	↑		↑		↑		↑		↑		↑	
ジブチルアミン	↑		↑		↑		↑		↑		↑	
NMP	↑		↑		↑		↑		↑		↑	
IPA	↑		↑		↑		↑		↑		↑	
5%NaOH水溶液	↑		↑		↑		↑		↑		↑	

[0036]

[Effect of the Invention] According to this invention, it excels in thermal resistance and a solvent-resistance pan at dispersibility, and a color filter with a good and quality pattern configuration can be obtained easily [thin-film-izing]. That is, without changing the production process of the color filter using the constituent of the conventional alkali development mold, even if development or thickness reduction of the pattern part by heat, and solvent resistance are good and raised coloring matter material concentration further, it made it possible to manufacture the color filter which can respond to thin-film-izing — sufficient film degree of hardness is obtained — and enlargement.

[Translation done.]

ALKALI-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE COLORED COMPOSITION

Publication number: JP6230212

Publication date: 1994-08-19

Inventor: SUGAI MAKIO; TAGAMI TADATSUGU; NAKAJIMA KAORU; SAKAKAWA MAKOTO; TANI MIZUHITO; ITO SHINJI

Applicant: TOYO INK MFG CO; TOPPAN PRINTING CO LTD

Classification:

- international: G02B5/20; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/038; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/038; (IPC1-7): G02B5/20; G03F7/004; G03F7/028; G03F7/038

- European:

Application number: JP19930013148 19930129

Priority number(s): JP19930013148 19930129

Report a data error here

Abstract of JP6230212

PURPOSE: To provide an alkali-developable photosensitive colored compsn. for a color filter excellent in heat resistance, solvent resistance and dispersibility and easy to form into a thin film.

CONSTITUTION: This alkali-developable photosensitive colored compsn. contains a photosensitive copolymer (A) having 50-150 acid value obtd. by allowing a vinyl copolymer consisting of 5-55wt.% styrene, 10-40wt.% compd. having one vinyl group and hydroxyl groups, 10-30wt.% compd. having one vinyl group and carboxyl groups and 0-75wt.% compd. having one vinyl group to react, with 5-25mol% compd. having one isocyanate group and one or more vinyl groups, a photosensitive monomer and/or a photosensitive oligomer (B), a photopolymn. initiator (C), a coloring matter (D) and a solvent (E). When this photosensitive colored compsn. is used, a color filter having a satisfactory pattern shape and adaptable to the reduction of film thickness and the increase of size can be produced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-230212

(43) 公開日 平成6年(1994)8月19日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1	8507-2K		
G 0 3 F 7/004	5 0 5			
	5 1 1			
	7/028			
	7/038			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-13148	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成5年(1993)1月29日	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
		(72) 発明者	管井 牧雄 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	田上 忠嗣 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像型感光性着色組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、耐熱性、耐溶剤性さらに分散性に優れ、薄膜化が容易な、カラーフィルター用アルカリ現像型感光性着色組成物の提供を目的とする。

【構成】 (A) スチレン 5～55重量%、ビニル基1個と水酸基を有する化合物10～40重量%、ビニル基1個とカルボキシル基を有する化合物10～30重量%およびビニル基1個を有する化合物 0～75重量%からなるビニル系共重合化合物に、イソシアネート基1個と少なくとも1個以上のビニル基を有する化合物を 5～25モル%反応させて得られる酸価50～150 の感光性共重合化合物、(B) 感光性モノマーおよび/またはオリゴマー、(C) 光重合開始剤、(D) 色素材および (E) 溶剤を含むアルカリ現像型感光性着色組成物。

【効果】 本発明により、バーン形状が良好で、薄膜化、大型化に対応できるカラーフィルターを製造することを可能にした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) スチレン 5～55重量%、ビニル基1個と水酸基を有する化合物10～40重量%、ビニル基1個とカルボキシル基を有する化合物10～30重量%およびビニル基1個を有する化合物 0～75重量%からなるビニル系共重合化合物に、イソシアネート基1個と少なくとも1個以上のビニル基を有する化合物を 5～25モル%反応させて得られる酸価50～150の感光性共重合化合物、(B) 感光性モノマーおよび/またはオリゴマー、(C) 光重合開始剤、(D) 色素材および (E) 溶剤を含むアルカリ現像型感光性着色組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ水溶液にて現像可能な感光性着色組成物に関する。更に詳しくは、固体撮像素子、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルターに関わり、紫外線露光の後アルカリ水溶液にて現像（以下アルカリ現像とする）できる高品質のカラーフィルター用着色組成物に関する。

【従来の技術】

【0002】 近年、液晶表示装置等は薄型化、大型化の傾向にあり、用いられるカラーフィルターも無欠陥薄膜化が求められ、更には明るさや高いコントラストが要求されている。また、カラーフィルター製造の低コスト化が求められ、歩留り向上や工程短縮が必要となっている。カラーフィルターは、ガラス等の透明な基板の表面に3原色をトライアングル配列、モザイク配列、ストライプ配列に画素配置したものからなり、CCD用の画素は数ミクロンから数十ミクロンという微細な形状である。また、LCD用の画素は数十ミクロンから200ミクロン程度であり、しかも色相ごとに所定の順序で整然と配列する必要がある。

【0003】 従来、カラーフィルターの製造法については、アルカリ現像可能な熱可塑性共重合化合物および感光性組成物に顔料等の色素材を分散した感光性着色組成物をガラス基板に塗布し紫外線露光した後、アルカリ現像を行いパターン形成することを繰り返す方法が行われている。しかしながら、アルカリ現像可能な熱可塑性共重合化合物を用いているため、アルカリ現像前後でのパターン部分の膜厚変化や耐熱性、耐溶剤性に劣るという欠点があった。また、アルカリ現像可能な熱可塑性共重合化合物としては、ビニル系共重合化合物が主に用いられており、十分な膜硬度を得るためにはメタクリル酸およびメタクリル酸誘導体を主成分とし高分子量であることが望ましい。しかし、分子量が大きくなると着色組成物の分散性が悪く粘度が上昇し、かつ顔料等の色素材濃度が上げられないなどにより薄膜化ができなかった。

【発明が解決しようとする課題】

【0004】 本発明者は、上記従来技術の欠点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、スチレン、カルボキシ

ル基を有するビニル化合物および水酸基を有するビニル化合物からなるビニル系共重合化合物にイソシアネート基を介して感光性のビニル基を導入した感光性共重合化合物を含むアルカリ現像型感光性着色組成物が、耐熱性、耐溶剤性さらに分散性に優れ、薄膜化が容易であり、かつパターン形状が良好で高品質なカラーフィルターを製造できることを見出し、本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は (A) スチレン 5～55重量%、ビニル基1個と水酸基を有する化合物10～40重量%、ビニル基1個とカルボキシル基を有する化合物10～30重量%およびビニル基1個を有する化合物 0～75重量%からなるビニル系共重合化合物に、イソシアネート基1個と少なくとも1個以上のビニル基を有する化合物を 5～25モル%反応させて得られる酸価50～150の感光性共重合化合物、(B) 感光性モノマーおよび/またはオリゴマー、(C) 光重合開始剤、(D) 色素材および (E) 溶剤を含むアルカリ現像型感光性着色組成物を提供する。

【0006】 ビニル基1個と水酸基を有する化合物としては、例えばアクリル酸またはメタクリル酸（以下（メタ）アクリル酸とする）の2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、2-ヒドロキシオクチルエステル等やN-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等が挙げられる。また、ビニル基1個とカルボキシル基を有する化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸やイタコン酸等が挙げられる。

【0007】 ビニル基1個を有する化合物としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸メチルアミノ等が挙げられる。

【0008】 イソシアネート基1個と少なくとも1個以上のビニル基を有する化合物としては、少なくとも1分子内にn個（nは2以上）のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物 1モルと1分子内に1個のイソシアネート基と反応する基、例えば水酸基を有し、かつ少なくとも1個以上のビニル基を有するビニル化合物 n-1モルとを40～100℃にて反応させて得られる化合物、あるいはイソシアネートエチルメタクリレート、メタクリロイルイソシアネート等が用いられる。

【0009】 ポリイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネ

ート、水添 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トルエンジイソシアネート等が挙げられる。水酸基 1 個を有するビニル化合物としては、(メタ) アクリル酸の 2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、2-ヒドロキシオクチルエステル等や N-メチロールアクリルアミド、アリールアルコール、グリセロールジ(メタ) アクリレート、グリセロール(メタ) アクリレートアルキレート、グリセロール(メタ) アクリレートアルケニレート、ブチルグリシジルエーテル(メタ) アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート、ポリカプロネート(メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0010】スチレン、ビニル基 1 個と水酸基 1 個を有する化合物、ビニル基 1 個とカルボキシル基を有する化合物およびビニル基 1 個を有する化合物からなるビニル系共重合化合物は、公知の方法によって製造できるが、着色組成物のガラス基板への薄膜化塗布およびイソシアネート基を介してビニル基を導入し感光性共重合化合物とすることから、シクロヘキサノン、セロソルブアセート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルベンゼン、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン等の溶剤中での溶液重合によって製造することが好ましい。

【0011】この際、スチレンの共重合割合は 5~55 重量%である。この割合が 5 重量%未満であると露光時の感度が低くまた色素材の分散が悪くなり、55 重量%を超えると現像され難くなりパターンの解像性が得られない。また、ビニル基 1 個と水酸基 1 個を有する化合物の共重合割合は 10~40 重量%である。この割合が 10 重量%未満であると、後に反応させて得られる感光性基が減り露光感度が低下すると共に基板への密着性も悪く、40 重量%を超えると現像され易くなり解像性が悪くなる。ビニル基 1 個とカルボキシル基を有する化合物の共重合割合は 10~30 重量%である。この割合が 10 重量%未満であると現像性が悪く、30 重量%を超えると現像され易くなり解像性が悪くなる。さらに、ビニル基 1 個を有する化合物を 75 重量%以下の共重合割合で用いてもよい。この割合が 75 重量%を超えると現像され難くなりパターンの解像性が得られない。

【0012】上記ビニル系共重合化合物に対し、イソシアネート基 1 個と少なくとも 1 個以上のビニル基を有する化合物を 5~25 モル%で、好ましくは 10~20 モル%の割合で反応させて (A) 感光性共重合化合物が得られる。この際、反応量が 5 モル%未満では露光感度が大きく低下し、アルカリ現像前後での膜厚変化が大きくなり耐熱性、耐溶剤性に劣り、25 モル%を超えると露光時にハレーション効果が現れ解像性が悪くなると共に溶剤乾燥時に焼付きが起こる。

(A) 感光性共重合化合物の酸価については、アルカリ現像液による現像性をより良好とするために 50~150 に調製する。50 より低い酸価では現像時間が長く、現像されずに地汚れの原因となる。また、酸価が 150 より高くなると現像時間が短すぎて作業巾が得られず、現像後のパターン形状の細りや断面形状が逆台形となるなどの問題が生じる。

【0013】本発明においては、着色組成物の粘度を低くし露光感度を高める目的から、

(B) 感光性モノマーおよび/またはオリゴマーを併用する。モノマーとしては、2-ヒドロキシ(メタ) アクリレート、β-(メタ) アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート等の 1 官能モノマー、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-アクリロキシ・ジエトキシ]フェニル]プロパン等の 2 官能モノマー、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート(新中村化学社製 NK エステル ATMP 等)、テトラメチロールメタンテトラ(メタ) アクリレート等の 3 官能以上のモノマーが挙げられる。一方、オリゴマーとしては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製 カヤラッド DPHA 等)、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物のヘキサアクリレート、メラミンアクリレート(新中村化学社製 NK オリゴ N-6A, N-3A 等)、エポキシ(メタ) アクリレートブレポリマー(新中村化学社製 NK オリゴ EA-800, EA-6300 等)等が挙げられる。これらは、単独もしくは混合して用いることができる。

【0014】感光性着色組成物を紫外線により重合しない架橋反応させるために、(C) 光重合開始剤を加える。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、オルトベンゾイル安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル(日本化薬社製 カヤキュアー EPA 等)、2,4-ジエチルチオキサソソ(日本化薬社製 カヤキュアー DETI 等)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-メルホリノプロパノン-1(チバガイギー社製 イルガキュア-907 等)、テトラ(1-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ベンジル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビミダゾール(保土谷化学社製 B-CIM 等)等が使用でき、必要に応じて光増感剤を加えることができる。

【0015】(D) 色素材は、光の 3 原色と呼ばれる赤、緑、青と、ブラックマトリックス部の黒の 4 色である。色素材としては、染料および顔料があるが、耐熱性、耐光性の点から顔料が優位であり、このような顔料として下記のものが挙げられる。いずれもカラーインデックス

(C.I.)ナンバーにて示す。C.I.黄色顔料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、168、C.I.オレンジ顔料36、43、51、55、59、61、C.I.赤色顔料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C.I.バイオレット顔料19、23、29、30、37、40、50、C.I.青色顔料15、15:1、15:4、15:6、22、60、64、C.I.緑色顔料7、36、C.I.ブラウン顔料23、25、26、C.I.黒色顔料7およびチタンブラック等が例示できる。

【0016】本発明における感光性着色組成物は、顔料等の色素材を十分に分散させること、およびガラス基板上に1〜3ミクロンの膜厚となるように塗布されることから

(E)溶剤を用いる。溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルベンゼン、エチレングリコールジエチルエーテル、キシレン、エチルセロソルブ、メチル-nアミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ、単独もしくは混合して用いる。

【0017】この他、貯蔵安定性を考慮する場合は、重合禁止剤を少々加えてもよい。一方、顔料の感光性共重合化合物等への分散には、三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー等の各種分散手段を使用できる。また、これらの分散を良好とするために、適宜分散助剤を添加できる。このような分散助剤としては、各種界面活性剤、顔料の誘導体を使用できる。このような分散助剤は、顔料の分散に優れ、分散後の顔料の再凝集を防止する効果が大きいので透明性に優れたカラーフィルターが得られる。

【0018】本発明の感光性着色組成物は、ガラス基板上に、スプレーコートやスピナーコート等の塗布方法により塗布される。乾燥された膜は1〜3ミクロンであり、所定のパターンを有するポジまたはネガのマスクを接触あるいは非接触を通して紫外線露光を行う。その後アルカリ現像液に浸漬もしくはスプレーなどにより噴霧して未硬化部を除去し、以下同様の操作を繰り返す。更に感光性樹脂の重合を促進するため、加熱を施すことも必要に応じ行える。

【0019】現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ソーダ、苛性ソーダ等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等のアミンを添加することもできる。なお、紫外線露光感度を上げるために、着色組成物を塗布乾燥後水溶性あるいはアルカリ水溶性樹脂、例えば水溶性アクリル樹脂やポリビニルアルコール樹脂等を塗布乾燥し紫外線露光を行うこともできる。

【0020】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表す。実施例に先立ち、樹脂合成例を示す。

IPDIアダクトの合成

イソホロンジイソシアネート (IPDI) 222部を窒素気流中1Lの4つ口フラスコ内で80℃に加熱後、2-ヒドロキシエチルアクリレート 116部およびヒドロキノン0.13部を2時間かけて滴下し、次いで80℃で3時間反応させて、液状のイソシアネート基1個とビニル基1個を有する化合物 (IPDIアダクト) を得た。

【0021】樹脂合成例 (a)

1Lの4つ口フラスコに、ジエチレングリコールジメチルエーテル 175.0部、スチレン 8.8部、2-ヒドロキシメタクリレート43.8部、メタクリル酸26.3部、メタクリル酸エチル96.3部を仕込み90℃に加熱し、事前にジエチレングリコールジメチルエーテル 145.0部、スチレン 8.8部、2-ヒドロキシメタクリレート43.8部、メタクリル酸26.3部、メタクリル酸エチル96.3部とナイパーBMT (日本油脂社製、過酸化ベンゾイル) 2.92部を混合溶解したものを3時間で滴下し、90℃にて3時間反応させた。さらに、ナイパーBMT 1.75部をジエチレングリコールジメチルエーテル10部で溶解させたものを添加し、1時間反応を続けた。次いで、フラスコ内温を80℃としIPDIアダクト34.3部、オクチル酸錫0.02部をジエチレングリコールジメチルエーテル20部で溶解したものを約10分で滴下し、滴下後2時間反応させた。反応生成物の酸価は約90であった。

【0022】樹脂合成例 (b)

1Lの4つ口フラスコに、ジエチレングリコールジメチルエーテル 175.0部、スチレン17.5部、2-ヒドロキシメタクリレート43.8部、アクリル酸26.3部、メタクリル酸ブチル87.7部を仕込み90℃に加熱し、事前にジエチレングリコールジメチルエーテル 140.0部、スチレン17.5部、2-ヒドロキシメタクリレート43.8部、アクリル酸26.3部、メタクリル酸ブチル87.7部とナイパーBMT 2.92部を混合溶解したものを3時間で滴下し、90℃にて3時間反応させた。さらに、ナイパーBMT1.75部をジエチレングリコールジメチルエーテル10部で溶解させたものを添加し、1時間反応を続けた。次いで、フラスコ内温を80℃としIPDIアダクト45.5部、オクチル酸錫0.13部をジエチレングリコールジメチルエーテル25部で溶解したものを約10分で滴下し、滴下後2時間反応させた。反応生成物の酸価は約105であった。

【0023】樹脂合成例 (c)

1Lの4つ口フラスコに、シクロヘキサノン175.0部、スチレン43.8部、2-ヒドロキシアクリレート43.8部、アクリル酸35.0部、メタクリル酸ブチル52.5部を仕込み90℃に加熱し、事前にシクロヘキサノン145.0部、スチレン43.8部、2-ヒドロキシアクリレート43.8部、アクリル

酸35.0部、メタクリル酸ブチル52.5部とアゾビスイソブチロニトリル1.75部を混合溶解したものを3時間で滴下し、90℃にて3時間反応させた。さらに、アゾビスイソブチロニトリル0.70部をシクロヘキサノン10部で溶解させたものを添加し、1時間反応を続けた。次いで、フラスコ内温を80℃としIPDIアダクト38.2部、オクチル酸錫0.13部をシクロヘキサノン20部で溶解したものを約10分で滴下し、滴下後2時間反応させた。反応生成物の酸価は約140であった。

【0024】樹脂合成例(d)

1Lの4つ口フラスコに、シクロヘキサノン 175.0部、スチレン26.3部、2-ヒドロキシアクリレート43.8部、アクリル酸35.0部、メタクリル酸ブチル70.0部を仕込み90℃に加熱し、事前にシクロヘキサノン 145.0部、スチレン26.3部、2-ヒドロキシアクリレート43.8部、アクリル酸35.0部、メタクリル酸ブチル70.0部とアゾビスイソブチロニトリル1.75部を混合溶解したものを3時間で滴下し、90℃にて3時間反応させた。さらに、アゾビスイソブチロニトリル0.70部をシクロヘキサノン10部で溶解させたものを添加し、1時間反応を続けた。次いで、フラスコ内温を80℃とし、イソシアネートエチルメタクリレート23.5部、オクチル酸錫0.11部をシクロヘキサノン20*

*部で溶解したものを約10分で滴下し、滴下後2時間反応させた。反応生成物の酸価は約145であった。

【0025】樹脂合成例(e)

樹脂合成例(a)において、IPDIアダクト反応前の反応生成物で、酸価は約100であった。

【0026】樹脂合成例(f)

1Lの4つ口フラスコに、ジエチレングリコールジメチルエーテル 175.0部、スチレン26.3部、2-ヒドロキシメタクリレート43.8部、メタクリル酸 8.8部、メタクリル酸エチル96.3部を仕込み90℃に加熱し、事前にジエチレングリコールジメチルエーテル 145.0部、スチレン26.3部、2-ヒドロキシメタクリレート43.8部、メタクリル酸 8.8部、メタクリル酸エチル96.3部とナイパーBMT 2.92部を混合溶解したものを3時間で滴下し、90℃にて3時間反応させた。さらに、ナイパーBMT 1.75部をジエチレングリコールジメチルエーテル10部で溶解させたものを添加し、1時間反応を続けた。次いで、フラスコ内温を80℃としIPDIアダクト34.3部、オクチル酸錫0.02部をジエチレングリコールジメチルエーテル20部で溶解したものを約10分で滴下し、滴下後2時間反応させた。反応生成物の酸価は約30であった。

【0027】【実施例1】

(1) 赤色レジストの作製

樹脂合成例(a)

リオノーゲンレッドGD (東洋インキ製造社製)	12.56部
リオノーゲンエロー3G (東洋インキ製造社製)	7.20部
分散剤	2.40部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	0.51部
を混合し、サンドミルにて十分に分散して、赤色のペーストを作製した。次いで	42.89部
赤色ペースト	65.56部
NKエステルATMPT (新中村化学社製)	3.56部
イルガキュア907 (チバガイギー社製)	0.12部
カヤキュアーDETX (日本化薬社製)	0.12部
カヤキュアーEPA (日本化薬社製)	0.06部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	31.83部

を攪拌可能な容器中で十分に混合し、不揮発分20%の赤色レジストを作製した。★【0028】

★

(2) 緑色レジストの作製

樹脂合成例(a)

リオノールグリーン2YS (東洋インキ製造社製)	13.62部
リオノーゲンエロー3G (東洋インキ製造社製)	8.91部
分散剤	1.65部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	0.55部
を混合し、サンドミルにて十分に分散して、緑色のペーストを作製した。次いで	46.95部
緑色ペースト	71.68部
NKエステルATMPT (新中村化学社製)	3.90部
イルガキュア907 (チバガイギー社製)	0.18部
カヤキュアーDETX (日本化薬社製)	0.18部
カヤキュアーEPA (日本化薬社製)	0.09部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	47.69部

を攪拌可能な容器中で十分に混合し、不揮発分18%の緑色レジストを作製した。 * 【0029】 *

(3) 青色レジストの作製

樹脂合成例 (a)	13.54部
リオノールブルーES (東洋インキ製造社製)	5.66部
リオノーゲンバイオレットRL (東洋インキ製造社製)	1.42部
分散剤	0.40部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	37.40部
を混合し、サンドミルにて十分に分散して、青色のペーストを作製した。次いで	
青色ペースト	59.84部
NKエステルATMPT (新中村化学社製)	4.30部
イルガキュア907 (チバガイギー社製)	0.22部
カヤキュア-D E T X (日本化薬社製)	0.22部
カヤキュア-E P A (日本化薬社製)	0.11部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	34.32部

を攪拌可能な容器中で十分に混合し、不揮発分20%の青色レジストを作製した。

【0030】得られた赤色レジストを1μmの精密濾過し、既にブラックマトリックスをパターン形成されたガラス基板上に、スピンコーターにて溶剤乾燥後の膜厚が1.3μmとなるようにスピンコートした。次に、60℃20分のプリベーク後ポリビニルアルコール水溶液をスピンコートし水を乾燥後、パターン形成用フォトマスクを用いて露光した。1%の炭酸ソーダ水溶液で現像し、純水で洗浄したのち230℃1時間のポストベークを行った。以下、同様の方法にて、緑、青のパターンを形成し、カラーフィルターを作製した。

【0031】〔実施例2〜4および比較例1〜2〕樹脂、モノマーおよび開始剤を表1に示したものに代えた以外は、実施例1と同様にしてカラーフィルターを作成した。ただし、表中()内の数値は重量比を、DPHAはカララッドDPHA (日本化薬社製) を、B-CIMはB-CIM (保土谷化学社製) を示す。

【0032】実施例および比較例で得られたアルカリ現像型感光性着色組成物の性能を、以下の方法により評価した。

1. コート性

スピンコーターにて膜厚1.3μmに塗布するときの塗膜の状態(ピンホール、はじきの有無)を、目視で評価。★

★2. 現像性、感度および解像度

スピンコーターにて塗布・乾燥して得られた塗膜の上に、テストチャート(凸版印刷社製 線幅0.5~50.0μm)を介して10~40mJ/cm²で紫外線照射し、1%の炭酸ソーダ水溶液で現像するときの露光量および現像時間の最適値と、そのときの解像度を評価。

3. 透過率

2と同様にして得られた塗膜を230℃の熱風循環式乾燥炉中で60分加熱して、得られた硬化塗膜の透過率(赤色レジスト510nm、緑色レジスト540nm、青色レジスト460nm)を、分光光度計(日立製作所社製)により測定した。

【0033】4. 表面硬度

3と同様にして得られた硬化塗膜に対し、JIS K 5400に規定される試験方法で表面硬度を測定。

5. 耐熱性(分光変化)

3と同様にして得られた硬化塗膜の、熱風対流式乾燥炉250℃60分加熱前後の、所定(3と同様)の波長における透過率の変化。

6. 膜減り率

3と同様にして得られた硬化塗膜の加熱前後の膜厚を、表面形状測定器(日本真空技術社製 Dektak3030)により測定し、下式で求めた膜減り率。

(溶剤乾燥後の膜厚-加熱後の膜厚)

$$\text{膜減り率 (\%)} = \frac{\text{溶剤乾燥後の膜厚} - \text{加熱後の膜厚}}{\text{溶剤乾燥後の膜厚}} \times 100$$

溶剤乾燥後の膜厚

水溶液に30分浸漬した後に、目視により浸漬部の界面の有無を観察。

【0034】

【表1】

7. 耐薬品性

I PA 耐性については、3と同様にして得られた硬化塗膜をI PA 蒸気中に5分間設置した後に、その他の耐性については、各種有機溶剤または5%水酸化ナトリウム

表1 レジストの原料

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
樹脂	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
モノマー	ATMP	DPHA	DPHA	ATMPT(1) DPHA(1)	ATMPT	ATMPT
開露剤	907 (2) DETX (2) EPA (1)	907 (2) DETX (2) EPA (1)	907 (2) EPA (2) B-CIM(1)	907 (2) EPA (2) B-CIM(1)	907 (2) DETX (2) EPA (1)	907 (2) DETX (2) EPA (1)

【0035】

* * 【表2】

表2 カラーフィルターの性能評価結果

項目	実施例1			実施例2			実施例3			実施例4			比較例1			比較例2		
	赤	緑	青	赤	緑	青	赤	緑	青	赤	緑	青	赤	緑	青	赤	緑	青
使用樹脂 樹脂酸価	(a) 90			(b) 105			(c) 140			(d) 145			(e) 100			(f) 30		
コート性(目視)	良	←	←	良	←	←	良	←	←	良	←	←	良	←	←	良	←	←
露光量 (mJ/cm ²)	10	15	25	10	15	20	10	10	15	10	10	15	20	30	40	10	10	20
現像時間(sec)	30	30	40	30	30	30	20	20	25	20	25	25	30	40	60	60	70	90
解像度 (μm)	5	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	3	8	8	7	15	15	10
透過率 (%)	98	98	98	98	95	98	97	98	96	96	97	97	98	98	95	98	96	95
表面硬度	4H	4H	5H	5H	4H	5H	5H	5H	5H	6H	6H	6H	3H	3H	3H	5H	5H	6H
耐熱性(分光変化%)	5 以内			5 以内			5 以内			5 以内			5 ~ 10			5 以内		
膜減り率 (%)	5 ~ 10			5 ~ 10			5 以内			5 以内			15			10		
耐薬品性(目視)																		
シクロヘキサノン	良			良			良			良			やや弱い			良		
ジグライム	↑			↑			↑			↑			↑			↑		
NMP	↑			↑			↑			↑			良			↑		
IPA	↑			↑			↑			↑			↑			↑		
5%NaOH水溶液	↑			↑			↑			やや弱い			ほぼ良			↑		

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、耐溶剤性さらに分散性に優れ、薄膜化が容易であり、かつパターン形状が良好で高品質なカラーフィルターを得ることができる。すなわち、従来のアルカリ現像型の組成物を用いた

カラーフィルターの製造工程を変更することなく、現像もしくは熱によるパターン部分の膜厚減少や溶剤耐性が良好であり、さらに、色素材濃度を高めても十分な膜硬度が得られるなど、薄膜化、大型化に対応できるカラーフィルターを製造することを可能にした。

フロントページの続き

(72)発明者 中島 薫
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内
(72)発明者 坂川 誠
東京都台東区台東一丁目5番1号凸版印刷
株式会社内

(72)発明者 谷 瑞仁
東京都台東区台東一丁目5番1号凸版印刷
株式会社内
(72)発明者 伊藤 慎次
東京都台東区台東一丁目5番1号凸版印刷
株式会社内